

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛА И ЕГО АЛКИЛ-, ХЛОР- И НИТРОПРОИЗВОДНЫХ В ВОДНОЙ МАТРИЦЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

В.С.Сойфер, Н.А.Клюев, Г.В.Мальцева*, С.В.Мещеряков*
Институт проблем экологии и эволюции им.А.Н.Северцова РАН,
117017, Москва, Ленинский пр., 33

*Государственный университет нефти и газа им.И.М.Губкина,
117917, Москва, Ленинский пр., 65

Поступила в редакцию 28 августа 2000 г.

Рассматриваются вопросы, связанные с концентрированием фенола и его алкил-, хлор- и нитропроизводных с помощью твердофазной экстракции на угольных картриджах, с последующим определением их содержания с помощью методов ВЭЖХ и спектрофотометрического. Исследуется возможность длительного хранения сорбированных фенолов на угольных картриджах.

Клюев Николай Алексеевич – заведующий лабораторией аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им.Северцова Российской академии наук, кандидат химических наук.

Область научных интересов: теоретическая органическая химия, молекулярная масс-спектрометрия, хромато-массспектрометрия, аналитические измерения в экологических исследованиях.

Автор более 450 публикаций в отечественных и международных изданиях и около 30 изобретений.

Сойфер Владимир Соломонович – главный химик лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук.

Область научных интересов: выделение, концентрирование и очистка биологически-активных соединений.

Автор 35 научных статей и 20 тезисов докладов.

Мещеряков Станислав Васильевич – заведующий кафедрой промышленной экологии университета нефти и газа им.И.М.Губкина, профессор, действительный член академии РАЕН, президент фонда Национального Центра экологического менеджмента и чистого производства под эгидой ООН по промышленному развитию.

Область научных интересов: АУДИТ, экологический менеджмент и технические решения экологических проблем.

Автор более 150 публикаций в отечественных и зарубежных изданиях.

Мальцева Галина Владимировна – аспирантка Университета нефти и газа им. И.М.Губкина.

Область научных интересов: экология, аналитические и технологические решения экологических проблем.

Одним из наиболее опасных и распространенных загрязнителей природной среды является фенол, его алкильные гомологи, а также хлор- и нитропроизводные фенола.

Химикаты на основе фенола широко используются практически во всех областях промышленности и народного хозяйства. Увеличение потребности в фенолах объясняется их относитель-

ной дешевизной и доступностью, а так же уникальностью физико-химических свойств многих продуктов переработки фенолов [1]. Развитие органического синтеза, нефтехимических, фармацевтических и металлургических производств, включающих применение производных фенолов и их соединений в качестве сырья, находит применение в производстве пестицидов, полимерных

материалов и красителей. Широкое промышленное использование фенолов значительно увеличило их поступление в окружающую среду, сделав их одними из наиболее распространенных загрязнителей питьевой, природной и сточных вод [2].

Практически все фенолы являются токсичными веществами. Они адсорбируются неповрежденной кожей и, проникая через нее, оказывают общетоксическое действие (тошнота, рвота, учащенное дыхание, судороги), наносят поражение ЦНС (центральной нервной системы), почек, печени, оказывают сильнораздражающее действие (слизистые оболочки, дыхательные пути), обладают канцерогенным действием [2]. Особенной токсичностью обладают летучие фенолы. Установленная предельно допустимая концентрация фенолов в местах водоиспользования составляет 1 мкг/л [3].

Одним из сдерживающих факторов попадания фенольных загрязнений в окружающую среду является постоянный контроль над содержанием фенолов в поверхностных водах и в сточных водах промышленных предприятий, что требует разработки дешевых и доступных методов экспрессного определения фенола и его гомологов. Большинство существующих методов определения содержания фенолов в сточных и природных водах включают стадии экстракции и упаривания на этапе пробоподготовки к аналитическим измерениям [4, 5, 6]. Это предполагает значительные потери летучих фенольных компонентов (прежде всего самого фенола) и, как следствие, приводит к искажению результатов их определения. Занижение результатов анализа может быть вызвано и иной причиной, связанной с необходимостью длительного хранения пробы при ее отборе в экспедиционных условиях.

В настоящее время наиболее перспективным, на наш взгляд, методом концентрирования пробы является проведение твердофазной экстракции непосредственно в полевых условиях. Эта манипуляция предполагает длительное хранение пробы до возможности ее анализа в стационарной лаборатории и требует подбора соответствующего сорбента, хорошо извлекающего фенолы из водной матрицы. Экспериментальная работа, проведенная в нашей лаборатории, показала, что использование стандартного сорбента С-18 позволяет экстрагировать из воды только 40 % фенолов. Также мы обнаружили, что фенол и его производные хорошо сорбируются на патроне, заполненном сорбентом ХАД-2 или ХАД-4, но прочно ими удерживаются во время экстракции, что существенно затрудняет их извлечение. Кро-

ме того, сорбент типа ХАД не обладает селективностью при сорбции и принимает на свою поверхность все примеси, имеющиеся в водной матрице. В итоге при аналитических измерениях возникает «шум» от сопутствующих веществ, который мешает определению фенолов и их производных. Аналогичным образом ведут себя сорбенты С-18 и Purosep-200. Во всех случаях проведения аналитических работ аналитику необходимо учитывать высокую стоимость перечисленных сорбентов и их импортное происхождение.

В этой связи представляет большой интерес изучение концентрирования фенолов путем их сорбции на картриджах, заполненных дешевым угольным сорбентом. Кроме того, в задачу исследования входило изучение возможности хранения фенолов на угольных картриджах и выбор оптимальных условий для их десорбирования с последующей разработкой методики анализа производных фенолов в водной матрице с их предварительным концентрированием на угольном сорбенте.

Экспериментальная часть

В работе изучались три группы фенолов:

- 1) фенол и алкилфенолы с увеличивающейся липофильностью;
- 2) галогенпроизводные: п-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, пентахлорфенол, п-фторфенол;
- 3) нитрофенолы: п-нитрофенол, 2,4-нитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол.

В качестве сорбента были изучены угли, используемые в настоящее время для анализа диоксинов, ПХБ и ПАУ (угли ФАС, ФАС-МД, Braunschleiks), а также угли, широко используемые в промышленности для очистки сырья от различных примесей. Угли брались в количестве 20 мг, растирались в агатовой ступке и наносились на 200 мг инертного носителя – целита тщательным перемешиванием компонентов друг с другом. Сорбент на носителе помещали в картридж фирмы Altech с размерами: $d = 9$ мм, $V = 3$ мл.

При изучении сорбции производных фенолов на углях нами была собрана специальная установка, представленная на рис. 1.

Эксперимент проходил следующим образом. Подкисленные уксусной кислотой растворы фенолов различной концентрации продавливались через картридж, заполненный сорбентом, под давлением 1-2 атмосферы, создаваемым сжатым от компрессора воздуха или насосом. Картридж промывали дистиллированной водой для удаления механических примесей. Для увеличения

степени десорбции фенолов картридж погружали в емкость с предварительно нагретой водой. Сорбированные фенолы элюировались водными растворами органических растворителей с различной полярностью при различных температурах и pH. Для последующего определения концентрации фенолов в элюате методом ВЭЖХ элюат разбавляли раствором фосфорной кислоты в 6 раз.

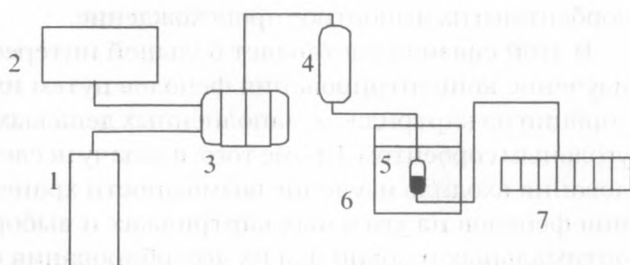


Рис. 1. Схема установки для концентрирования фенола на угольном картридже:
1 - газовый баллон; 2 - компрессор; 3 - фильтры для очистки от механических примесей; 4 - резервуар; 5 - картридж с угольным сорбентом; 6 - резервуар с горячей водой; 7 - коллектор

Содержание фенолов в изучаемых растворах определялось методом ВЭЖХ с УФ-детектором. Анализ проводился на жидкостном хроматографе фирмы Gilson (Франция) с УФ-детектором. Использовалась колонка (250 x 4 мм), заполненная обращенно-фазовым сорбентом нуклеосил С-18, с размером частиц 10 мкм. Пробы вводились в хроматограф при помощи инжектора с дозирующей петлей объемом 20 мкл. В качестве подвижной фазы использовался раствор метанола в воде, подкисленной фосфорной кислотой (1 мл/л). Длина волны 280 нм. Расход подвижной фазы 1,5 мл/мин. Объем пробы 20 мкл. При анализе фенолов и хлорфенолов использовался следующий градиент концентрации: 30 % раствор метанола - 2 мин, градиентный режим - 18 мин, 95 % раствор метанола - 4 мин, градиентный режим - 3 мин, 30 % раствор метанола - 2 мин. Вследствие не совпадения максимумов поглощения изучаемых фенолов (табл. 1), для конкретных фенольных смесей подбиралась наиболее подходящая длина волны таким образом, чтобы обеспечить достаточную чувствительность по каждому веществу. Хроматограмма, полученная при анализе некоторых фенолов, представлена на рис. 2. Степень десорбции фенолов определяли следующим образом. Перед каждым опытом через жидкостной хроматограф пропускали либо калибровочный раствор с известной концентрацией фенолов, либо исходный раствор.

Таблица 1

Максимумы длин волн (λ) поглощения фенолов

Соединение	λ , нм
п-фторфенол	304
фенол	290
о-крезол	290
β -нафтол	285
п-третбутилфенол	294
тимол	295
п-хлорфенол	297
2,4-дихлорфенол	305
пентахлорфенол	320
п-нитрофенол	404

Площади полученных пиков принимали за 100 % и все расчеты в данном эксперименте проводили относительно этих площадей для каждого фенола соответственно. Область линейности от 1 мкг/мл до 50 мкг/мл, предел обнаружения 500 нг/мл.

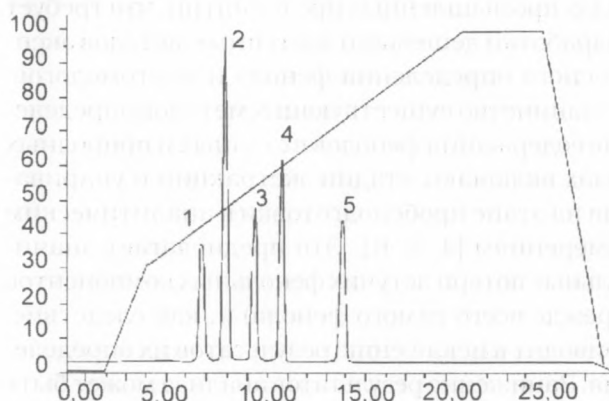


Рис. 2. Хроматограмма пиков различных фенолов, полученная на хроматографе фирмы Gilson (Франция):
1 - фенол; 2 - п-фторфенол; 3 - о-крезол; 4 - п-хлорфенол; 5 - дихлорфенол

Индивидуальные фенолы определяли известным методом [7, 8, 9, 10] с помощью УФ-спектроскопии или фотометрированием окрашенных растворов производных фенолов с 4-аминоантипирином. Для этого в элюаты добавлялись растворы $K_3Fe(CN)_6$ и 4-аминоантипирина, полученные цветные растворы анализировались на приборе КФК-3 при соответствующей длине волны [6].

Обсуждение результатов

Цели, сформулированные во введении, включали в задачу исследований подбор угля, обладающего наиболее высокой сорбционной способностью по отношению к производным фенола и сравнительно легкой десорбцией при элюировании определяемых компонентов. Для этого нами был

проанализирован ряд углей, используемых для сорбции диоксинов (ФАС-МД [12], Braunschlecks[13], AX-21 [14, 15, 16]) или используемых в медицине для хемосорбции (ФАС). Выбор угля основывался на перспективе возможности создания унифицированной методики пробоподготовки анализа для многокомпонентной смеси, состоящей из фенолов, диоксинов, ПАУ и ПХБ. В табл.2 приведены результаты, полученные при

элюировании искусственной смеси фенолов метанолом при комнатной температуре. Из табл.2 следует, что практически все угли имеют высокую сорбционную способность по отношению к определяемым фенолам. Неудовлетворительные результаты, полученные на угле Braunschlecks, были обусловлены высокой степенью проскока. Прекрасно работая с диоксинами, для анализа фенолов данный уголь оказался непригодным.

Таблица 2

Степень десорбции (%) фенолов метанолом при температуре 18° С с различных угольных сорбентов

Соединение	ФАС-МД	AX-21	ФАС	Braunschlecks
п-фторфенол	101	99	106	40
фенол	100	101	74	18
о-крезол	99	98	99	39
β-нафтол	2	34	3	68
п-третбутилфенол	102	105	94	55
тимол	102	100	106	73
п-хлорфенол	100	97	107	76
2,4- дихлорфенол	94	99	81	84
пентахлорфенол	0	0	0	110
п-нитрофенол	99	103	77	41
2,4-динитрофенол	23	37	30	39
тринитрофенол	0	1	0	39

При подборе условий элюирования, заключающемся в изменениях используемого растворителя, температуры проведения процесса десорбции и процента содержания растворителя в элюенте, наиболее эффективным оказалось применение 0,1 н КОН в водном растворе этанола (60 %), 3 мл кото-

рого достаточно для полной десорбции фенолов с угольного картриджа, содержащего 20 мг угля на 200 мг инертного носителя - целита, при температуре 60°С. Десорбция в данных условиях была опробована на промышленных углях. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Степень десорбции (%) фенолов с различных промышленных угольных сорбентов

Соединение	ИПИ-Т	Древесный	ОИ-Б	AGS-4	ОИ-А	АЦБ	БАУ
Фенол	60	82	83	78	70	100	95
п-фторфенол	73	95	84	81	88	84	93
п-нитрофенол	85	93	90	83	100	86	95
о-крезол	90	70	53	62	95	62	92
п-хлорфенол	85	90	72	85	100	76	92
п-бромфенол	95	85	89	85	90	92	85
п-третбутилфенол	72	86	59	71	92	92	77

Анализируя полученные результаты, указанные в табл. 3, мы выбрали для концентрации фенолов уголь БАУ, обладающий оптимальным сочетанием качества экстракции, стоимости и доступности.

В экспедиционных условиях отобранные пробы обычно консервируются, но это не исключает возможность испарения легколетучих соединений.

Нами была изучена возможность хранения

сорбированных на угле фенолов. Хранение проводилось в течение 2 недель различными способами: в термосе со льдом, при комнатной температуре на открытом воздухе и при комнатной температуре в герметичном сосуде. В результате было установлено, что за указанный период, независимо от способа хранения картриджей, количество сорбированных фенолов изменилось незначительно, в среднем на 10 - 20 % (рис. 3). Исключение составил о-крезол, содержание которого за исследуемый период изменилось на 40 %.

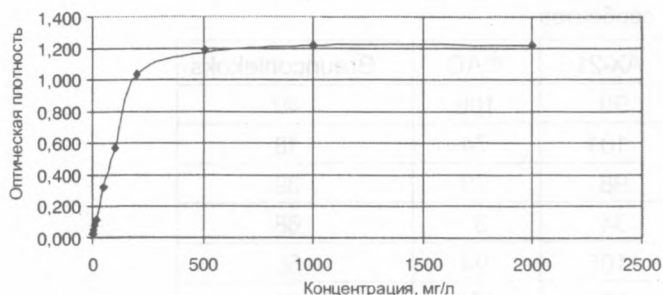


Рис. 3. Зависимость оптической плотности окрашенных растворов производных фенола от его концентрации

Содержание смеси фенолов и их производных в элюате определялось методом ВЭЖХ с УФ-детектором. Выбор метода обусловлен тем, что подобное оборудование доступно и относительно недорого. Продолжительность анализа пробы на

жидкостном хроматографе 29 мин. Минимальная количественная чувствительность пробора по фенолу при указанных в эксперименте параметрах 500 нг/мл. Погрешность измерений составила 5 %.

Учитывая распространенность в нашей стране спектрофотометрических приборов и их дешевизну, мы рассмотрели возможность проведения анализов растворов фенолов известным фотометрическим методом. Были использованы калибровочные растворы фенола, о-крезола, п-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола. В ходе работы было установлено, что хорошо известная цветная реакция фенолов с 4-аминоантипирином [17] хорошо протекает в щелочной среде, необходимой для десорбции фенолов с угольного сорбента. Изучив изменение оптической плотности окрашенных растворов фенолов во времени, мы заметим, что наиболее стабильные показания получаются через 30 мин после приготовления реакционной смеси. Анализ проводился на фотоэлектрическом фотометре КФК-3 при длине волн для фенола и о-крезола 510 нм и 485 нм соответственно, для п-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола 500 нм и 512 нм соответственно. На рис. 4 представлен график зависимости оптической плотности окрашенных растворов производных фенола от его концентрации.

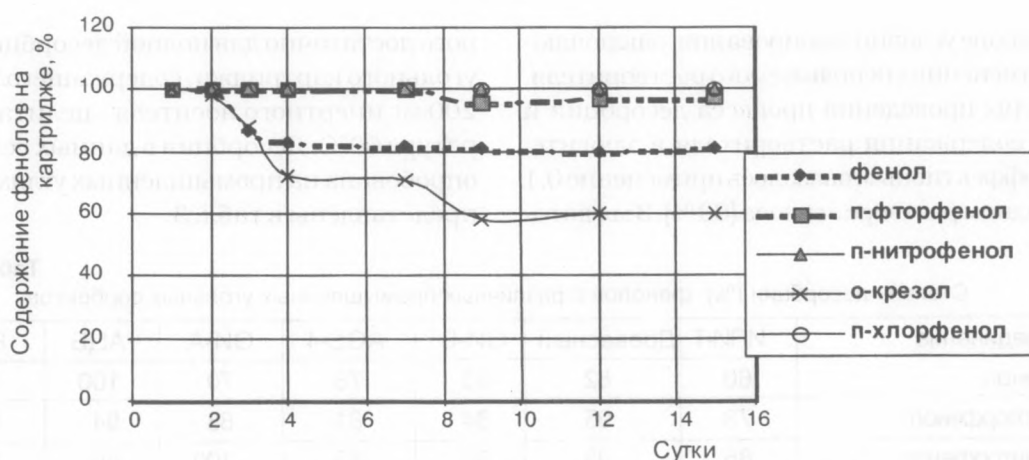


Рис. 4. Хранение смеси фенолов при комнатной температуре

Выводы

Доказана возможность применения ряда промышленных и специализированных углей для концентрирования фенолов и их производных из водной матрицы. Показано, что наиболее эффективными для сорбции фенолов из водной матрицы являются угли ФАС-МД и АХ-21. Угли БАУ, АЦБ и ОИБ обладают оптимальным сочетанием доступности, цены и качества при концентрирова-

нии фенолов и их производных. Фенолы, за исключением о-крезола, и их производные, сорбированные на угольном картридже, хранятся в течение 2 недель. Доказано, что для полного элюирования фенолов достаточно 3 мл 0,1 н КОН в водном растворе этанола (60 %). Анализ щелочного элюата фенолов можно проводить как с помощью метода ВЭЖХ, так и фотометрическим методом с использованием реакции с 4-аминоан-

типирином. В качестве внутреннего стандарта предлагается использовать п-фторфенол как вещество, сходное по физико-химическим свой-

ствам с фенолом, не содержащееся в сточных водах и не образующееся в результате природных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
2. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. Ленинград: Химия, 1982. 216 с.
3. Карасев И.С. Унифицированные методы анализа фенолов в сточной воде. М., 1976. 130 с.
4. Коренман Я.И., Сельманщук Н.Н., Харитонов С.Г. Экстракционное концентрирование при анализе фенолсодержащих вод // Химия и технология воды. 1981. Т. 3, № 2. С. 116-119.
5. Коренман Я.И., Жилинская К.И., Фокин В.Н. Двухстадийное концентрирование и газохроматографическое определение фенолов в природных водах // ЖАХ. 1996. Т. 51, № 11. С. 1137.
6. Коренман Я.И., Сельманщук Н.Н. Предварительное галогенирование фенолсодержащих вод для определения микроконцентраций фенола // Химия и технология воды. 1986. Т. 8, № 4. С. 46-48.
7. Коренман И.М., Шеянова Ф.Р., Калугин А.А. Труды по химии и химической технологии. Горький, 1968. № 1. С. 127.
8. Экстракционно-хроматографическое определение общего содержания фенолов в минерализованных водах / Коренман Я.И., Алымова А.Т., Медведева Е.И. и др. // Гигиена и санитария. 1988. № 12. С. 5-46.
9. Коренман Я.И., Алымова А.Т., Распопова Т.Г. Концентрирование и выделение из водных сред микроколичеств фенолов на колонках со смешанной неподвижной фазой октан-ТБФ // ЖАХ. 1988. Т. 43, № 9. С. 45-46.
10. Камаева С.В., Гулимашвили В.Ш. Количественное определение фенола в воде, модельных средах, имитирующих пищевые продукты и в воздухе при санитарно-гигиенических исследованиях // Гигиена и санитария. 1988. №9. С. 37-38.
11. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. 360 с.
12. Estimation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans concentrations in fat tissues of seals from Baikal lake. Comparison of two clean-up procedures / E.Soboleva, V.Soyfer, N.Kluev, E.Tarasova. // International congress on Analytical chemistry. Abstracts volume 2: Moscow. Russia. 1997, № 92.
13. Modified Clean-up Procedure for PCDD/PCDF under Toxicological, Ecological and Economical Aspects / Jurgen Hockel, Lothar Dusterhoft, Wolfgang Korner and Hanspaul Hagenmaier // 15th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds "DIOXIN'95", Edmonton. Canada, 1995. P. 135-138.
14. Method 1613: Tetra- through- Octa- Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. EPA, April, 1990.
15. "Development and Validation of RCRA Method 8280 for Dioxins and Furans", Waste Testing Quality Assurance, ASTM STR 999. D. Friedman, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1988. P. 1-13.
16. USEPA ; Method 8290. Analytical Procedures and Quality Assurance Dibenzofurans by High Resolutions Gas Chromatography/ Billets S., Ballard J.M., Vonnahme T.L., Nunn N.J. and Youngman D.R // High Resolutions Mass Spectrometry. Environmental Monitoring Systems Laboratory, Las Vegas, Nevada. 1987.
17. Коренман Я.И., Кучменко Т.А., Караваев С.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение фенола по реакции с 4-аминоантипирином в двухфазной водной системе полиэтиленгликоль-сульфат аммония-вода // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53, № 3. С. 291-296.

* * *